

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-126384
 (43)Date of publication of application : 16.05.1995

(51)Int.CI. C08G 73/00
 C08K 5/00
 C08L 79/00

(21)Application number : 06-210029

(71)Applicant : NESTE OY
 UNIAX CORP

(22)Date of filing : 02.09.1994

(72)Inventor : IKKALA OLLI
 PIETILAE LARS-OLOF
 PASSINIEMI PENTTI
 YONG CAO
 ANDREATTA ALEJANDRO

(30)Priority

Priority number : 93 115536 Priority date : 03.09.1993 Priority country : US

(54) ELECTRICALLY CONDUCTING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a liquid phase-processible, electrically conducting polymeric composition which contains an electrically conducting polyaniline complex salt with an improved processibility and a reduced acidity, by mixing an electrically conducting polyaniline with a specific substituted aromatic compound.

CONSTITUTION: An electrically conducting polyaniline is mixed with a substituted aromatic compound of the formula: Ai-Bj (wherein i and j are each larger than 0; i+j is 3 or larger; A is a substituted or unsubstituted 3-, 4-, 5-, 6- or 7-membered aromatic or alicyclic ring containing at least one divalent N, S or O atom or a substituted or unsubstituted condensed ring thereof; B is -OH, -COOH, -COO-, -COO, -SOO, -SOO-, OC(O)-, -O-, -SH, -S-, -PO3-, -NO2-, -CN, -CON=, -F, -Cl, -Br or I). The electrically conducting polyaniline is chosen from an electrically conducting, protonated polyaniline, substituted polyaniline or copolymers thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	23.07.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3740509
[Date of registration]	18.11.2005
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-126384

(43)公開日 平成7年(1995)5月16日

(51)Int.Cl.
C 08 G 73/00
C 08 K 5/00
C 08 L 79/00

識別記号
NTB

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

LQZ

審査請求 未請求 請求項の数22 OL (全20頁)

(21)出願番号 特願平6-210029

(22)出願日 平成6年(1994)9月2日

(31)優先権主張番号 08/115536

(32)優先日 1993年9月3日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 594010102
ネステ オイ
フィンランド国、エフィーエン-02150
エスボー、ケイラニエミ(番地なし)
(71)出願人 594148704
ユニアクセス コーポレイション
アメリカ合衆国、カリフォルニア 93111、
サンタ バーバラ、オーバーパス ロード
5375
(74)代理人 弁理士 浜田 治雄

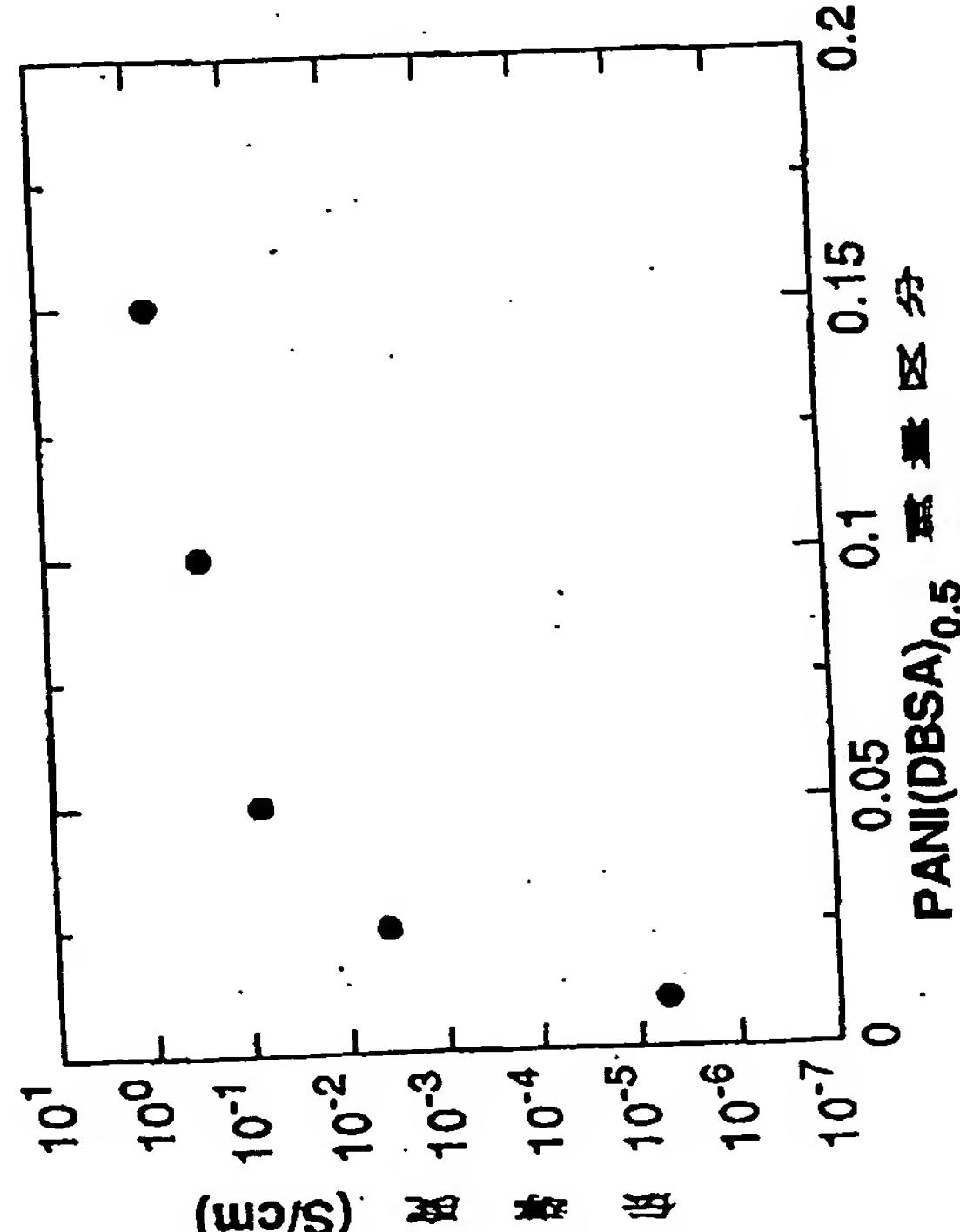
(54)【発明の名称】導電性組成物

(57)【要約】

【目的】改善された処理性と減少させた酸度を示す導電性ポリアニリン錯塩を包含する導電性組成物を提供する。

【構成】組成物は伝導性ポリアニリンのNH-基および6員-環それぞれによる水素結合および環-環相互作用を同時に形成する導電性ポリアニリンおよび特別な置換された芳香族化合物を包含している。

【効果】本発明伝導性ポリアニリン組成物は、劇的に高められた処理性を示し且つ絶縁性または半導体材料を有するこれらの混合物は有意に改善された電気的性質を示す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 導電性の、プロトン化ポリアニリン、置換されたポリアニリンもしくはこれらの共重合体からなる群から選択される1以上の導電性重合体、

(b) 式I



[式中、iは0より大きい整数であり、

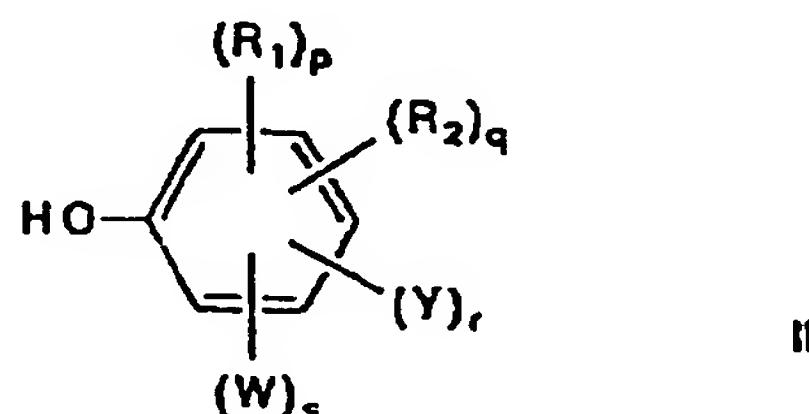
jはiとjの合計が3と同じであるか、または3より大きいことを条件として0より大きい整数であり、Aは導電性ポリアニリン錯体の6員環により環一環相互作用を形成し得る部分であり、そして各生成において同一または異なるように独立して選択され且つ環が任意に1以上の2価の窒素、硫黄もしくは酸素原子を包含する置換されたまたは未置換の3、4、5、6または7一員の芳香族または脂環式の環およびこれらの置換されたまたは未置換の縮合環からなる群から選択され、そしてBは導電性ポリアニリン錯体のNH-基に水素結合を形成し得る部分であり、そして各生成において同一または異なるように独立して選択され且つ前記置換された芳香族化合物が処理中、導電性重合体を溶解し得る-OH、-COOH、-COO-、-CO-、-SO-、SO₂-、-OCOO-、-O-、-SH、-S-、-PO₃-、-NO₂、-CN、-CON=、ハロゲン-F、-Cl、-Br、-Iからなる群から選択される]で表される1以上の置換された芳香族化合物の混和物からなる液相処理性の導電性重合組成物。

【請求項2】 約1～約99.95重量%の1以上の実質的に絶縁性または半導体重合体または前重合体からなる請求項1に記載の導電性重合組成物。

【請求項3】 Aが各生成において同一または異なるように独立して選択され且つ環が任意に1以上の2価の窒素、硫黄もしくは酸素原子を包含する置換されたまたは未置換の5または6一員の芳香環およびこれらの置換されたまたは未置換の縮合環からなる群から選択され、そして少なくとも一つのBが-OHである請求項1または2に記載の導電性重合組成物。

【請求項4】 置換された芳香族化合物が式II

【化1】



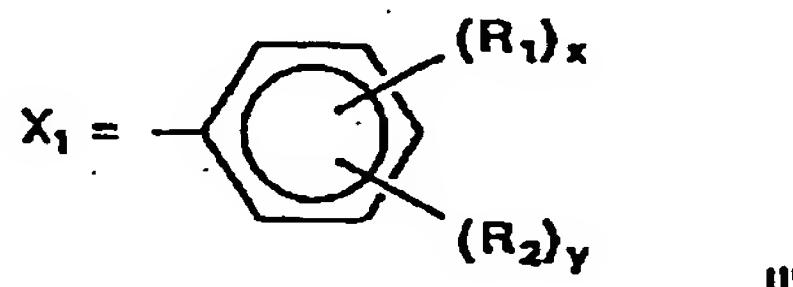
[式中、p、q、rおよびsは、pとqとrとsの合計が5と等しいことを条件として0～5の整数であり、R₁は、1以上のHが-OHを除いてハロゲンFおよびClで置換できるH、OH、CH₃またはOCH₃であり、R₂は、各生成において同一または異なるように独立し

て選択され且つ1乃至少なくとも約20の炭素原子を有するH、OH、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アルキルチオアルキル、アルキルアミド、アルキルアミドアルキル、アルキルヒドロキシ、アルキルカルボキシル、またはアルキルまたはアルコキシが0乃至約20の炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アルコキカルボニル、または1乃至約20の炭素原子を有するアルキル、またはいずれか2つのR₂基が一緒に、環が任意に1以上の2価の窒素、硫黄もしくは酸素原子を包含できる3、4、5、6または7一員の芳香族または脂環式の環を完成するアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成でき、R₂は分枝し且つ1乃至約20の炭素原子を有する第3級アルキルであり、R₂は1以上の極性置換体-NO₂または-CN、またはハロゲン-F、-Cl、-Br、-Iを包含することができ、

Yは各生成において同一または異なるように独立して選択され且つ-OH、-COOH、-COO-Z、-CO-Z、-SO-Z、-SO₂-Z、-OCOO-Z(式中、Z=1乃至約20の炭素原子、好ましくは約10より多い炭素原子を有するアルキルである)からなる群から選択され、

Wは各生成において同一または異なるように独立して選択され且つX₁、-C(C_nH_{2n+1})(C_mH_{2m+1})-X₁(式中、nおよびmは1乃至少なくとも約20の整数である)、-COO-X₁、-CO-X₁、-OCO-X₁、-CH₂-O-X₁、-O-CH₂-X₁、-O-X₁、-S-X₁、-SO-X₁、-SO₂-X₁、-OCOO-X₁、-COO-CH₂-X₁、-OCO-CH₂-X₁、-CH₂-COO-X₁、-C(H₂-OCO-X₁)、-O-C₂H₄-O-X₁、-C(H₂-X₁)、シクロヘキサンもしくは5または6一員の芳香族、ヘテロ脂環式、ヘテロ芳香族または脂環式炭素環からなる群から選択される]および

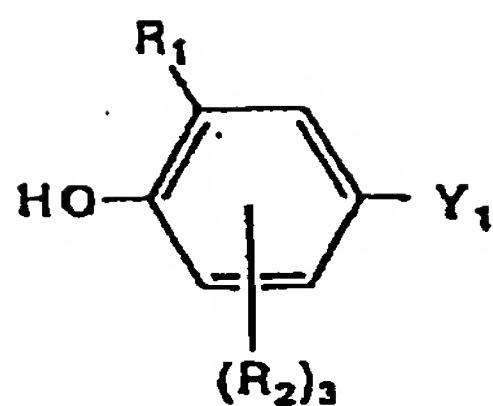
【化2】



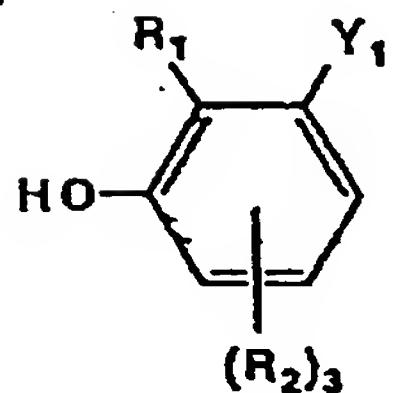
[式中、xおよびyは、xとyの合計が5であることを条件として0～5の整数であり、そしてR₁およびR₂は前記の通りである]で表される請求項3に記載の導電性重合組成物。

【請求項5】 置換された芳香族化合物が式IV～X

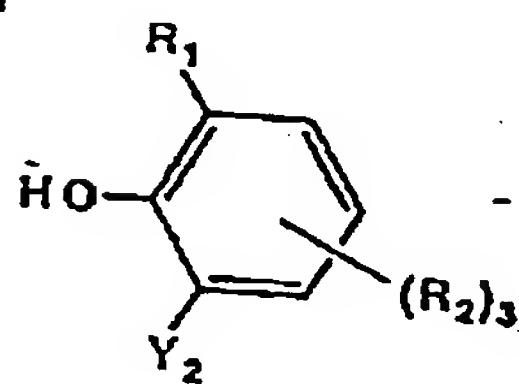
【化3】



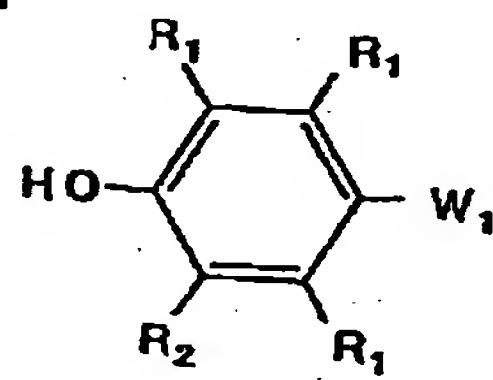
【化4】



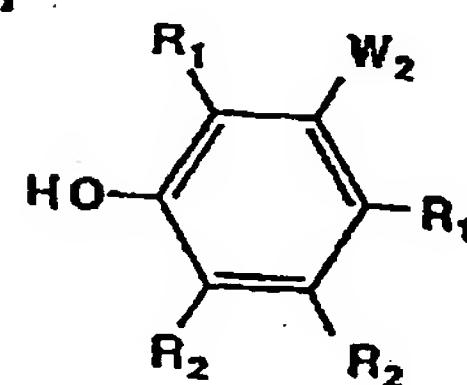
【化5】



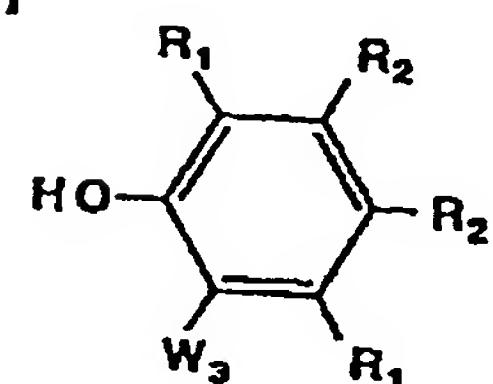
【化6】



【化7】



【化8】



[式中、R₁は、各生成において同一または異なるように独立して選択され且つ1以上の中のHが-OHを除いてハロゲンFおよびClで置換できるH、OH、CH₃またはOCH₃からなる群から選択され、

R₂は、各生成において同一または異なるように独立して選択され且つ1乃至少なくとも約20の炭素原子を有するH、OH、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アルキルチオアルキル、アルキルアミド、アルキルアミドアルキル、アルキルヒド

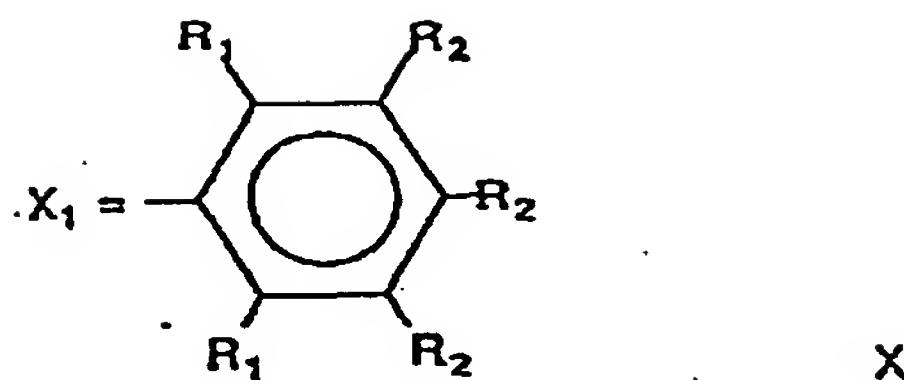
ロキシ、アルキルカルボキシル、またはアルキルまたはアルコキシが0乃至約20の炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アルコキカルボニル、または1乃至約20の炭素原子を有するアルキル、またはいずれか2つのR₂基が一緒に、環が任意に1以上の2価の窒素、硫黄もしくは酸素原子を包含できる3、4、5、6または7一員の芳香族または脂環式の環を完成するアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成でき、R₂は分枝し且つ1乃至約20の炭素原子を有する第3級アルキルであり、R₂は1以上の極性置換体-NO₂または-CN、またはハロゲン-F、-Cl、-Br、-Iを包含することができ、

Y₁は、-OH、-COOH、-COO-Z、-CO-Z、-SO-Z、-SO₂-Z、-OCOO-Z（式中、Z=1乃至約20の炭素原子、好ましくは約10より多い炭素原子を有するアルキルである）からなる群から選択され、

Y₂は-OHであり、

W₁はX₁、-C(C_nH_{2n+1})(C_mH_{2m+1})-X₁（式中、nおよびmは1乃至少なくとも約20の整数である）、-COO-X₁、-CO-X₁、-OCO-X₁、-CH₂-O-X₁、-O-CH₂-X₁、-O-X₁、-S-X₁、-SO-X₁、-SO₂-X₁、-OCOO-X₁、シクロヘキサンもしくは5または6一員の芳香族、ヘテロ脂環式、ヘテロ芳香族または脂環式の炭素環からなる群から選択され、そしてW₂はX₁、-C(C_nH_{2n+1})(C_mH_{2m+1})-X₁（式中、nおよびmは1乃至少なくとも約20の整数である）、-COO-X₁、-CO-X₁、-OCO-X₁、-O-X₁、-S-X₁、-SO-X₁、-SO₂-X₁、-OCOO-X₁、-COO-CH₂-X₁、-CH₂-OCO-C₂H₅-X₁、-CH₂-COO-X₁、-CH₂-O-C₂H₄-O-X₁、シクロヘキサンもしくは5または6一員の芳香族、ヘテロ脂環式、ヘテロ芳香族または脂環式の炭素環から選択され、そしてW₃はX₁、-C(C_nH_{2n+1})(C_mH_{2m+1})-X₁（式中、nおよびmは1乃至少なくとも約20の整数である）、-COO-X₁、-CO-X₁、-OCO-X₁、-O-X₁、-S-X₁、-SO-X₁、-SO₂-X₁、-OCOO-X₁、-CH₂-X₁、シクロヘキサンもしくは5または6一員の芳香族、ヘテロ脂環式、ヘテロ芳香族または脂環式の炭素環から選択される]および

【化9】



[式中、R₁およびR₂は前記の通りである]で表される請求項4に記載の導電性重合組成物。

【請求項6】置換された芳香族化合物が、いずれかのベンゼン環で少なくとも1つの-OH置換体に隣接する少なくとも1つのR₁、R₂、Y₁、Y₂、W₁、W₂またはW₃置換体がHおよび-OHからなる群から選択されることを条件として式IV～Xに基づくものである請求項5に記載の導電性重合組成物。

【請求項7】実質的に絶縁性または半導体重合体が熱可塑性重合体または熱可塑性前重合体である請求項2に記載の導電性重合組成物。

【請求項8】実質的に絶縁性または半導体重合体が熱硬化性重合体である請求項2に記載の導電性重合組成物。

【請求項9】実質的に絶縁性または半導体前重合体が単量体である請求項2に記載の導電性重合組成物。

【請求項10】組成物が少なくとも約10⁻⁹S/cmの電気伝導度を有する請求項1または2に記載の導電性重合組成物。

【請求項11】組成物が少なくとも約10⁻⁶S/cmの電気伝導度を有する請求項10に記載の導電性重合組成物。

【請求項12】組成物が少なくとも約10⁻³S/cmの電気伝導度を有する請求項11に記載の導電性重合組成物。

【請求項13】組成物が少なくとも約1S/cmの電気伝導度を有する請求項12に記載の導電性重合組成物。

【請求項14】処理を少なくとも約50℃の温度において実施する請求項1または2に記載の導電性重合組成物。

【請求項15】処理を少なくとも約100℃の温度において実施する請求項1または2に記載の導電性重合組成物。

【請求項16】処理を少なくとも約150℃の温度において実施する請求項1または2に記載の導電性重合組成物。

【請求項17】i)導電性の、プロトン化ポリアニリン、置換されたポリアニリンもしくはこれらの共重合体からなる群から選択される1以上の導電性重合体、

ii)1以上の置換された芳香族化合物の結晶性溶媒和物からなり、前記結晶性溶媒和物はその構成成分のいずれのそれとも異なるX線回析パターンを有している組成物。

【請求項18】約1乃至約99.95重量%の1以上の実質的に絶縁性または半導体重合体または前重合体を包含する請求項17に記載の組成物。

【請求項19】置換された芳香族化合物がオリゴマーまたはポリマー鎖分子の部分を形成する請求項1に記載の組成物。

【請求項20】置換された芳香族化合物がオリゴマーまたはポリマー鎖分子の部分を形成する請求項2に記載の組成物。

【請求項21】請求項1、2、17、18、19または20のいずれかに記載の組成物から作られた導電性製品。

【請求項22】導電性の、プロトン化ポリアニリン、置換されたポリアニリンもしくはこれらの共重合体用の溶媒または補助溶媒として請求項1に記載の置換された芳香族化合物の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一般に伝導性重合体、そして一層特にはポリアニリンおよびこれらの混合物からの導電性組成物および部品、コンテナ、繊維、テープ、フィルム、塗料等のような成型製品、および同組成物および伝導性製品の使用方法に関する。一層特には、本発明は、各々伝導性ポリアニリンのNH-基および6員環により水素結合および環-環相互作用を同時に形成する特別な置換された芳香族化合物からなる液相処理できる導電性ポリアニリン組成物に関する。本伝導性ポリアニリン組成物は劇的に高められた処理性を示し且つこれらの絶縁性または半導体材料との混合物は有意に改善された電気的性質を示している。

【0002】

【従来の技術】導電性で熱可塑性重合体化合物には、例えば電子機器および部品を包装するための、そして広範囲の静電気放電、静電気消失および電磁気のシールディング問題を解決するための実際的な興味が高まっている。しばしばこのような化合物は、カーボンブラック、ステンレススチール繊維、シルバーまたはアルミニウムフレークまたはニッケル塗装繊維のような固形伝導性粒子を絶縁性バルク熱可塑性物、例えばポリスチレン、ポリオレフィン、ナイロン、ポリカーボネート、アクリロニトリル-バージェン-ステレン共重合体(ABS)等と混合することにより作られる。これらの充填された化合物は、次に押し出し成型、射出成型等のような普通のプラスチック処理法により所望の型および製品へと処理される。上記に関連した主要な問題は、いわゆる「充填した」熱可塑性化合物が、これらの材料の処理が取るに足らないのではなく、そしてしばしば過剰の機械磨耗を伴い、そして最終の化合物が頻繁に脆性のような所望しない機械的性質および未充填のマトリックス重合体の相当する性質と比較して破壊に対する減少した伸びを示す

ことである。

【0003】一層最近、このようなカーボンブラックまたは金属粒子充填化合物を本質的に導電性の重合体と、そしてそれらの混合物を普通の絶縁性重合体と置換することに興味が高まって来ていることである。後者的方式は一層コスト競争的、一層処理容易であり、そして所望の機械的性質を示すと信じられる。種々の導電性重合体の中で、特にポリアニリンはそれらの卓越した環境安定性およびそれらの低い製造コストの故に特別な注意を引いている。

【0004】ポリアニリンは当業上周知であり、そしてその合成およびこの重合体の導電性型の調整、例えばポリアニリンをプロトン性酸と接触させて錯塩を得ることは開示されている。グリーン、A. G. およびウッドヘッド、A. E. 「アニリンーブラックおよび類縁化合物、第1部」 J. Chem. Soc., Vol. 101, p. 1117 (1912)、コバヤシ等「ポリアニリンフィルムー塗布電極の・・・電気化学的反応」 J. Electroanal. Chem., Vol. 177, p. 281~91 (1984)、米国特許第3963498号、第4025463号、4983322号および5232631号公報、チャング、J. -C およびマクディアミッド、A. G. 「ポリアニリン：金属性レジメに対するエメラルジン形のプロトン性酸ドーピング」 シンセティック メタルズ、Vol. 13, p. 196 (1986)、サラネット、W. R. 等「ポリアニリンに関する二次元面“状態”ダイアグラム」 シンセティック メタルズ、Vol. 13, p. 297 (1986)。前記先行技術に開示されたプロトン性酸の代表的な例としては、 HCl 、 H_2SO_4 、 $\text{R}_1-\text{SO}_3\text{H}$ 型のスルホン酸、リソ酸等がある。このような酸はポリアニリンと錯塩を形成し、 10^{-3}S/cm 以上の電気伝導度を示す。これらの電気的性質は、これらをいわゆる“ドープされた”ポリアニリン [もしくは、以後使用するようにポリアニリン錯塩] およびこれらの混合物および金属またはカーボンブラック充填システムにより現在供給されている多様な静電気防止およびシールディングアプリケーションに好適な、普通の絶縁性バルク重合体を有する化合物を作る。

【0005】異なる形でのポリアニリンの処理は数件の特許および特許出願に開示されている。用いた技術および最終的な材料の性質に存在する主な相違はポリアニリンが非ドープ／非導電性または導電性錯塩形態において処理されるか否か、および処理操作中、材料が固または液相中にあるかどうかによる。一般にポリアニリンはその導電性錯塩形態で存在し且つ処理中、流体相中に存在するのが好ましい。前者の条件は、処理後のドーピングの必要性を除いては扱い難く、不経済であり、流体相に関する二番目の選択は、固形状態の処理で遭遇する制限された可能性と比較して一層均質且つ多様な製

品を形成させる。

【0006】米国特許第5006278号公報において、導電性製品が液体、ドーピング剤およびドープされないポリアニリンを混合することにより作られ、その後液体を蒸発によって除去することが開示されている。国際公開特許第8901694号公報は、スルホン酸でドープした処理可能なポリアニリンを記載している。開示されたポリアニリンはマトリックス重合体としてポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリアミドを使用する導電性重合体混合物を処理するのに有用である。国際公開特許第9013601号公報では、重合体混合物を、好適な液体をポリアニリンとドーピング剤として用いられるマルチスルホン酸との混合物と混合し、その後液体を蒸発することにより調製する。本明細書によれば、ドーピングは一般に $20\sim25^\circ\text{C}$ で実施される。ドーピングは、好適な溶媒中の混合物の溶解に統じて異質な反応として実施できることが開示されている。最終的な形への処理は溶媒の存在において実施する (第15頁、1. 23)。国際公開特許第9010297号公報、欧州特許第152632号公報および米国特許第5002700号は、ポリアニリンに対するドーピング剤としてデシルベンゼンスルホン酸の使用を開示している。国際公開特許第9001775号公報は、ポリアニリンに対するドーピング剤として他のスルホン酸と比較して一層良好な熱安定性の利点を有するマルチスルホン酸の使用を記載している。本明細書の実施例において、ポリアニリンのドーピングはギ酸水溶液中のポリアニリンとスルホン酸の懸濁液中で実施している。しかしながら、前記特許明細書の実施例のいずれも、導電性ポリアニリンの流体形、即ち、例えば熱可塑性重合体産業で用いられる古典的な溶融処理技術で導電性ポロアニリンを簡単に処理する十分且つ経済的な方法を開示していない。

【0007】対照的に、先行技術において、導電性ポリアニリンを包含する化合物のいわゆる“溶融”処理は、成分の機械的な混合により実施され、その中で、混合物を所望の製品に型取りする前に導電性ポリアニリンは固相中に、そしてマトリックス重合体のみがその溶融形態で存在する。一般に、この方法で得られた混合物は、様々な導電性を示し、しばしば不均質であり且つ一般に貧弱な機械的性質を示し、そして導電性の開始のために高い含量のポリアニリン粒子を必要とする。その意味で、このような一間違ってラベルした“溶融”処理可能な導電性熱可塑性物は、周知のカーボンブラックまたは前述した金属粒子充填系に非常に似ている。例えば、プラスチックス テクノロジー 3.7 (1991) : 9 p. 19~20は、ナイロンおよびポリ(ビニルクロリド)のような普通の絶縁性熱可塑性重合体を有する混合物に導電性を分与するために、プロトン化した導電性ポリアニリンの使用を開示している。この文献において、導電性ポリアニリンは、固体のカーボンブラックのようにその

溶融形における非伝導性マトリックス中に分散している扱い難い粒子の形態である。これらの化合物の“溶融”処理は、特別な分散技術を必要とする（欧州特許第168620号および第168621号公報）。前述したように、相対的に高い含量の伝導性ポリアニリンは、多混合物における所望水準の伝導度に到達することを必要としており、または換言すれば、伝導性の開始のための浸透しきい値は相対的に高いのである。【本明細書で以後使用するように、浸透しきい値は、絶縁性マトリックス重合体を有する混合物に対して $10^{-8} S/cm$ 以上の伝導性を分与するのに必要な伝導性材料の重量区分として定義される。】このように、ポリ（ビニルクロリド）中に分散した固形ポリアニリン粒子の前記混合物において、浸透しきい値は伝導性ポリアニリンの少なくとも約13%W/Wで存在する。このような高含量の伝導性ポリアニリン粒子は、それが経済的且つ加えて純粋なマトリックス重合体のそれらと比較して混合物の機械的性質を実質的に変えてしまうので望ましくない。

【0008】半流体相中の均質な伝導性ポリアニリン錯体および減少した浸透しきい値の混合物を作る改善された方法は、欧州特許公開第545729号公報に開示されている。この出願によれば、ポリアニリンもしくはこれの誘導体および過剰の官能化された有機プロトン性酸は機械的に混合される。液状の混合物または懸濁液を得て、次いで40～250℃で熱凝固させる。結果として、乾燥した固形の組成物が官能化されたプロトン性酸ードープされたポリアニリンを含む顆粒の形で得られる。後者の組成物は次に熱可塑性重合体と混合し、標準重合体溶融処理技術を用い所望の形のパーツに成型することができる。この方法に基づいて作られたパーツの伝導性の開始のための浸透しきい値は、固形ポリアニリン粒子が熱可塑性マトリックス材料と混合した場合よりも低かった。しかしながら、必要とされた過剰量のプロトン性酸は、これらの組成物の処理と適用に望ましくない材料の酸性、腐食性および吸湿性を引き起こすので非常に望ましくない。

【0009】米国特許第5232631号公報は、時々、1%W/W以下でさえものかなり低い浸透しきい値の伝導性ポリアニリンを示す溶液および溶融処理可能なポリアニリン組成物およびポリエチレン、アイソタクチックなポリプロピレン、エラストマー等、ポリ（ビニルクロリド）、ポリスチレン、ナイロン6、ナイロン12のようなナイロン等、ポリメチル（メタクリレート）、ポリカーボネート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS）等のような広範囲に多様な非伝導性マトリックス重合体を開示している。しかしながら、この特許において、低い浸透しきい値を示す組成物は、必ず揮発性有機溶媒中の伝導性ポリアニリンおよびマトリックス重合体の溶液から作られ、そしてそれは不経済的で、環境的に障害があり、そしてフィルム、塗料

および繊維のような製品に使用することを制限している。同じ特許で、伝導性ポリアニリンとポリエチレンおよびアイソタクチックなポリプロピレンのような絶縁性マトリックス重合体との混合物が、溶融物から処理されることが開示されている。しかしながら、示された実施例において、浸透しきい値は処理中、伝導性ポリアニリンが固体であり、単に分散している混合物よりも僅かに低いに過ぎない【プラスチックス テクノロジー 37

（1991）9 p. 19～20参照】。さらに、この米国特許第5232631号およびフィンランド特許出願公開第915760号において、溶融物から伝導性ポリアニリンを処理し、浸透しきい値における僅かな減少にさえ影響するために、過剰のプロトン性酸が必要であり、そしてそれは最後の混合物を望ましくない酸性にすることが開示されている。

【0010】前記の指摘のように、後者は一般に処理、アプリケーションおよび環境の観点から受け入れ難い。勿論、過剰の酸は除去できるが、しかしこの処理は長時間且つ不経済であり、そして製造できる製品の範囲が限定される。

【0011】米国特許出願第07/927858号は、伝導性ポリアニリンおよびバルク重合体を包含する混合物中の伝導性の開始についての浸透しきい値を減少させるためのそして酸性のプロトン化ポリアニリン組成物を中和する可塑剤として金属化合物とプロトン性酸の反応生成物の使用を教示している。この文献は、特にポリアニリンおよびこれの混合物の伝導性型についての可塑剤および中和剤として酸化亜鉛とデシルベンゼンスルホン酸の間の反応生成物の使用を教示している。伝導性ポリアニリン組成物における前記反応生成物の使用は、しかしながら、不経済であり且つ最終材料の環境安定性を減少させる追加の処理工程を含んでいる。さらに、前記酸化金属-酸反応生成物の製造は、製造および処理の観点から受け入れ難い大量の高度に腐食性且つ高度に吸湿性の酸を含んでいる。

【0012】一般に、可塑剤の使用は重合体技術の当業者には周知であり、驚くべきことではなく、また伝導性重合体処理にも用いられている（欧州特許出願第92300622.5号、米国特許第5171478号公報および国際特許出願92/22911号）。代表的には、可塑剤は、流れを高めそして/または処理中、重合材料の粘性を減少させ、そして一般に重合体組成物の一部を形成するために使用される。これら周知の使用に沿い、スプラを引用した欧州特許出願第92300622.5号は、ポリアニリンを包含する重合体混合物の熱可塑性成分を可塑化する。この特許明細書によれば、可塑剤はポリ（ビニルクロリド）のような熱可塑性マトリックスのみの流れを促進し且つ流れを誘導しないか、またはポリアニリンを溶解させないために選択される。

【0013】米国特許第5171478号公報は、その

明細書によれば固形状態（第6欄1.25）にあるべきポリアニリンの熱誘導された鎖カップリングを補助するために、水、p-トルエンスルホン酸から合成ワックスおよびフルオリン化炭化水素までの範囲にある、可塑剤と呼ぶ特別に広い範囲の種類の化学薬品種の使用を教示している。明らかに、後者の説明で明白であり且つそれらの化学的性質から判断されるように、示唆された“可塑化”種は流れを促進することまたは組成物中のポリアニリン成分を溶解することを意図していないのである。

【0014】商業的に入手可能な可塑剤の慣用的な使用が国際特許出願92/22911号に開示されていた。例えば、メサモール（バイエル）は伝導性ポリアニリンとポリ（ビニルクロリド）の混合物に用いられた。しかしながら、メサモールは伝導性ポリアニリンのための溶媒ではなく、むしろ前記引用のプラスチックス テクノロジー37（1991）：9p. 19～20の結果において、浸透しきい値は伝導性ポリアニリン10%W/Wよりも多く存在していた。

【0015】このように、要約すれば、明らかに、過剰のプロトン性酸を含有しない流体相中で処理できる導電性ポリアニリン組成物および減少した酸度と吸湿性および当業上公知の伝導性ポリアニリン組成物に関連する減少した浸透しきい値と組み合わせる改善された処理可能な性質、形態および電気的性質を示す絶縁性バルク重合体を有する導電性ポリアニリン混合物の必要性はなお存在している。この必要性は、処理中、特別な置換された芳香族化合物が、i) 処理中、導電性ポリアニリン錯体用の溶媒、ii) 絶縁性または半導体バルク重合体との混合物との相溶剤として同時に作用し、かくしてこのような混合物の伝導性の開始のための急激に減少した浸透しきい値を与えることが、本発明者等によりなされた発見により説明される。

【0016】伝導性重合体処理の先行技術の前記分析から明白なように、処理中、伝導性ポリアニリン流体を与え、流れを高めそして絶縁性または半導体重合体との混合物における浸透しきい値を減少させる特別な置換された芳香族化合物を使用することについての特別な利点の教示も示唆もない。様々な置換体の特別な幾何学的配置が予想外に有用で、さらに若干の場合に、導電性ポリアニリン錯塩および特別な置換された芳香族化合物の有用な結晶性溶媒和物の極端に異常な形成に導くことができる事が、本明細書の後の記載に示されており、そして一層とくには実施例に説明されている。後者の組成物は、それらの成分のいずれとも異なる新規な結晶構造を示しそして制御可能な溶融温度を有することが注目される。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、改善された処理性と減少させた酸度を示す導電性ポリアニリン錯塩を包含する導電性組成物を提供すること

である。

【0018】さらに、本発明の目的は、導電性ポリアニリン錯塩のNH-基および6員-環それぞれによる1以上の水素結合および1以上の環-環相互作用の少なくとも3つを同時に形成する特別な置換された芳香族化合物を包含する改善された処理性および減少させた酸度の伝導性ポリアニリン錯塩の導電性組成物を提供することである。

【0019】さらになお、本発明の目的は、導電性ポリアニリン錯体および置換された芳香族化合物を包含する新規な結晶性溶媒和物を提供することである。

【0020】さらにもう一つの本発明の目的は、溶液もしくは溶融物から処理できる絶縁性または半導体バルク重合体および前重合体、導電性ポリアニリン錯塩および導電性ポリアニリン錯塩のNH-基および6員-環それぞれによる1以上の水素結合および1以上の環-環相互作用の少なくとも3つを同時に形成する特別な置換された芳香族化合物を包含する改善された処理性、減少させた酸度および伝導性の開始のための減少させた浸透しきい値を提供することである。

【0021】さらにもう一つの本発明の目的は、導電性ポリアニリン錯体と置換された芳香族化合物の新規な結晶性溶媒和物を包含する絶縁性または半導体重合体の重合混合物を提供することである。

【0022】さらにもう一つの本発明の目的は、導電性ポリアニリン錯塩および導電性ポリアニリン錯塩のNH-基および6員-環それぞれによる1以上の水素結合および1以上の環-環相互作用の少なくとも3つを同時に形成する特別な置換された芳香族化合物を包含する導電性組成物から型取りした製品、繊維、塗料、フィルム、テープ等を提供することである。

【0023】さらにもう一つの本発明の目的は、導電性ポリアニリン錯塩、導電性ポリアニリン錯塩のNH-基および6員-環それぞれによる1以上の水素結合および1以上の環-環相互作用の少なくとも3つを同時に形成する特別な置換された芳香族化合物および絶縁性または半導体バルク重合体および前重合体を包含する導電性組成物から型取りした製品、繊維、塗料、フィルム、テープ等を提供することである。

【0024】さらにもう一つの本発明の目的は、導電性ポリアニリン錯体と置換された芳香族化合物の新規な結晶性溶媒和物および絶縁性または半導体バルク重合体および前重合体を包含する導電性組成物から型取りした製品、繊維、塗料、フィルム、テープ等を提供することである。

【0025】さらに本発明の目的は、本発明の利点および新規な特徴を次の記載で一部分を説明し、そして一部分を次の試験で当業者に明らかにするかまたは本発明の実際により学習できるようにすることである。本発明の目的および利点は、特に特許請求の範囲で指摘した手段

および組み合わせによって実現でき且つ達成することができる。

【0026】

【課題を解決するための手段】本発明の導電性組成物は、代表的には次の成分を包含している。

【0027】(i) 1以上の導電性未置換または置換されたポリアニリンまたは共重合体錯塩またはこれの混合物、

(ii) 導電性ポリアニリン錯塩 (i) のNH-基および6-員環それぞれにより1以上の水素結合および1以上の環一環相互作用の少なくとも3つを同時に形成する1以上の置換された芳香族化合物

(iii) 1以上の任意的な有機基質相。この相は絶縁性または半導体材料であり、且つ(i)および(ii)と配合または混合中および/または伝導性製品に型取りする間、流体である1以上の重合体または前重合体またはこれらの混合物であることができる。

【0028】驚くべきことに、本発明者等は先行技術に記載された導電性組成物と異なり、過剰のプロトン性酸を含有しない本発明に基づく材料は、

i) 流体形、即ち溶液または溶融物中で目覚ましい処理性を示し、

ii) 実質的に一層低い酸性であり、

iii) 一層低い吸湿性であり、そしてさらに、絶縁性または半導体マトリックス重合体との混合物中で、

iv) 伝導性ポリアニリン錯塩およびマトリックス材料間に改善された相溶性を示し、

v) 伝導性の開始について顕著な低浸透しきい値をもたらすことを発見した。

【0029】さらに、本発明者等は導電性ポリアニリン錯塩および置換された芳香族化合物の極度に異常な結晶性溶媒和を発見した。後者の組成物はそれらの成分のいずれとも異なる新規な結晶構造を示し且つ制御可能な溶融温度を有していることが顕著である。

【0030】導電性ポリアニリン

本組成物中の1成分は、米国特許第5069820号、第5160457号および第5232631号公報に記載されたように、導電性未置換または置換されたポリアニリン錯塩または導電性ポリアニリン共重合体錯塩もしくはこれらの混合物である。本願において「導電性ポリアニリン錯塩」なる用語が使用される場合、これは一般的に、もし状況が特殊な非置換型のみを意図することが明確でない場合に、約3.0未満のpKa値を有する1種以上の強プロトン性酸の使用により相当する非伝導型のポリアニリンのプロトン化により導電性が与えられる導電性未置換および置換されたポリアニリンおよび導電性ポリアニリン共重合体およびこれらの混合物を包含するのが常である。

【0031】本発明の実際に基づいて導電性ポリアニリン錯塩の調製のために用いられる非伝導性ポリアニリン

は、その物理的形態のいずれでもよい。有用な形態の説明は本明細書中に参照されている米国特許第5232631号および4983322号に記載されているそれである。未置換のポリアニリンに関して、有用な形態としてはロイコエメラルジン、プロトエメラルジン、エメラルジン、ニグラニリンおよびパニグランニリン形態が挙げられる。有用なポリアニリンは、例えば本明細書中に記載の前記参照に関連するいずれの化学的および電気化学的合成操作でも調製することができる。

【0032】一般に、本発明の実際において使用される導電性ポリアニリン錯塩の調製に有用な非伝導型のポリアニリンは、高い電気伝導度、即ち5000ダルトンよりも大きい重量平均分子量を有するこれらポリアニリンである。一般に、置換されたおよび未置換のポリアニリンおよびポリアニリン共重合体は、少なくとも20リピート単位のものである。本発明の好ましい具体例において、リピート単位の数は少なくとも約25、そして最も好ましい具体例において、リピート単位の数は少なくとも約50である。

【0033】本発明の実際ににおける特に好ましい使用は、非伝導性未置換のポリアニリンに由来する導電性ポリアニリンおよび約3.0未満のpKa値を有する1種以上のプロトン性酸の使用により導電型にプロトン化する導電性ポリアニリンである。好ましいプロトン性酸は、ポリアニリンをプロトン化して $10^{-6} S/cm$ より大なる電気伝導度を有する錯塩を形成する。好ましいプロトン性酸の中で、特に好ましいのはポリアニリンとの錯塩に対して約 10^{-3} よりも大きな伝導度を分与する種類の酸に属するものである。これらの特に好ましい具体例の中で最も好ましいものは、前記ポリアニリン錯塩が約 $1 S/cm$ よりも大きい伝導度を有するこれらの具体例である。

【0034】プロトン性酸は、J. C. チアングおよびA. G. マクデアミッドの文献、W. R. サラネット等の文献および米国特許第5069820号公報および第5232631号公報で示される伝導性重合体技術におけるド派ントとして周知である。

【0035】置換された芳香族化合物

本発明の組成物の第2の臨界的な成分は、1種以上の特別な置換された芳香族化合物である。この物質の独特の役割は、伝導性ポリアニリン錯体の「溶剤-可塑剤」および、さらに伝導性重合体と絶縁性または半導体重合体または前重合体の混合物中の「相溶剤」のそれである。

【0036】伝導性重合体処理技術においてしばしば添加されて溶融重合体中の固形伝導性粒子の分散を改善するために普通に使用される可塑剤と異なり、処理中本発明に基づいて使用された置換された芳香族化合物は、導電性ポリアニリン錯塩を溶解し、そしてそれらにより強い分子会合を形成する。この独特の特徴に基づき、処理中の伝導性ポリアニリン錯塩は流体形であり、均質性、

特性および型取り選択性を生ずることに関する前述の大きな利点を有している。そして普通に用いられる溶媒と異なり、本発明に基づく置換された芳香族化合物は、組成物の耐久的且つ完全な部分を形成する。興味あることには、そして驚くべきことには、置換された芳香族化合物と導電性ポリアニリン錯塩の間の分子相互作用が強力で、これらの混合物が結晶性溶媒和物として知られる特別な種類の材料を形成することができる。これらの材料は、それらの成分の各々とは異なり、且つ制御可能な溶融温度のような多くの有用な性質を有する新規な結晶性構造を示す。さらに、置換された芳香族化合物の特別な性質に基づいて、このような溶媒和物は並外れた電気的、光学的磁力および機械的な性質を示すことができる。

【0037】本発明の置換された芳香族化合物の第2の重要な役割は、伝導性ポリアニリン錯体と絶縁性もしくは半導体重合体または前重合体の混合物中の「相溶剤」のそれである。本明細書中以後「相溶剤」なる名称は、その種類および2種の液体の物理化学的性質の調和を終わらせるとはい、2種の混和不能な液相間の相互作用を改善する種類として言及する。このように、本発明で理解されているように、例えば普通の界面活性剤は水および油の界面張力を減少させ、且つこれによりこれら2種の液体を「相溶させる」のである。この相溶化は、その1つが水と強力に相互作用し、そして他の部分は油との有利な相互作用を有する2つの共有結合部分を有する種類（界面活性剤）を提供することによりこの単一の例において達成される。伝導性ポリアニリン錯体と絶縁性または半導体重合体の混合物における本発明に基づく置換された芳香族化合物の相溶化の役割も同様に理解される。例えば、伝導性ポリアニリン錯体とナイロンのような極性重合体の群から選択される絶縁性重合体との混合物において、置換された芳香族化合物は、極性重合体と有利に相互作用を行い、且つこれにより例えば、 $-O-H$ 、 $-O-$ 、 $-COOH$ 、 $-COOH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SH$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-PO_3-$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CON=$ 、ハロゲン-F、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 等のような普通の極性群を含有する部分を有する。別法として、ポリエチレン、ポリプロピレン等のような非極性もしくは弱く極性の重合体との混合物において、置換された芳香族化合物は、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、フェニル等のような非極性もしくは弱く極性の部分を有する。明らかに、絶縁性または半導体重合体との混合物における最適な使用について以下に詳細に分類される種々の置換された芳香族化合物からの適当な化合物の選択は、当業者に公知の化学的な親和力の良く確立された法則に基づいて、後者の物理化学的性質により導かれる。

【0038】本発明に基づく置換された芳香族化合物の臨界的に重要な特徴は、伝導性ポリアニリン錯塩のNH

—基および6員環それぞれにより水素結合および環—環相互作用を同時に形成できることである。

【0039】好ましい置換された芳香族化合物は式 I :



[式中、i は 0 より大きい整数である。]

【0040】j は i と j の合計が 3 と同じであるか、またはそれより大であることを条件として 0 より大きい整数である。

【0041】A は導電性ポリアニリン錯体の 6 員環により環—環相互作用を形成し得る部分であり、そして各生成において同一または異なるように独立して選択され且つ環が任意に 1 以上の 2 倍の窒素、硫黄もしくは酸素原子を包含する置換されたまたは未置換の 3、4、5、6 または 7—員の芳香族または脂環式の環およびそれらの置換されたまたは未置換の縮合環からなる群から選択され、そして B は導電性ポリアニリン錯体の NH—基と水素結合を形成し得る部分であり、そして各生成において同一または異なるように独立して選択され且つ $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 SO_2- 、 $-OCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-SH$ 、 $-S-$ 、 $-PO_3-$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CON=$ 、ハロゲン-F、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ からなる群から選択される。] で表されるものである。

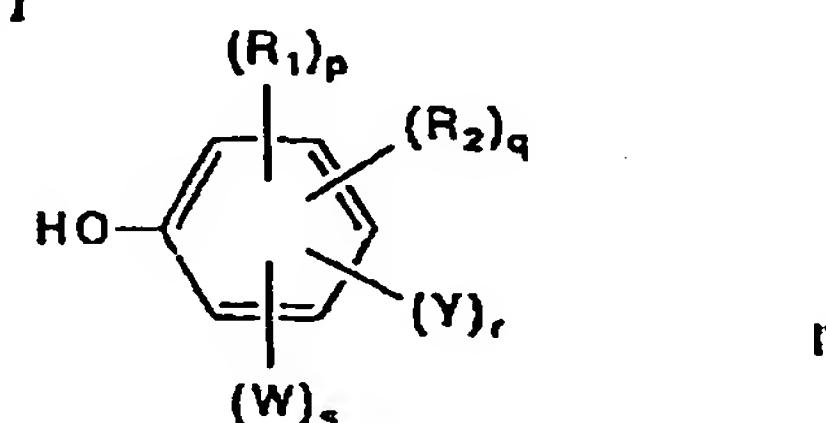
【0042】これらの好ましい具体例の中で、特に好ましいのは式 I :

[式中、A が各生成において同一または異なるように独立して選択され且つ環が任意に 1 以上の 2 倍の窒素、硫黄もしくは酸素原子を包含する置換されたまたは未置換の 5 または 6—員、そしてこれらの置換されたまたは未置換の縮合環からなる群から選択され、そして少なくとも一つの B が $-OH$ である] で表されるこれらの置換された芳香族化合物である。

【0043】本発明に使用する特に好ましい置換された芳香族化合物の中で一層好ましいのは、式 II :

【0044】

【化10】

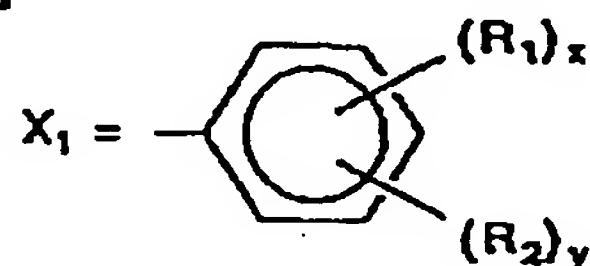


【0045】[式中、p、q、r および s は、p と q と r と s の合計が 5 と等しいことを条件として 0 ~ 5 の整数であり、R₁ は、1 以上の H が $-OH$ を除いてハロゲン-F および Cl で置換できる H、OH、CH₃ または OCH₃ であり、R₂ は、各生成において同一または異なるように独立して選択され且つ 1 乃至少なくとも約 20 の炭素原子を有する H、OH、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アルキルチ

オアルキル、アルキルアミド、アルキルアミドアルキル、アルキルヒドロキシ、アルキルカルボキシル、またはアルキルまたはアルコキシが0乃至約20の炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アルコキシカルボニル、または1乃至約20の炭素原子を有するアルキル、またはいずれか2つのR₂基が一緒に、環が任意に1以上の2価の窒素、硫黄もしくは酸素原子を包含できる3、4、5、6または7一員の芳香族または脂環式の環を完成するアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成でき、R₂は分枝し且つ1乃至約20の炭素原子を有する第3級アルキルであり、R₂は1以上の極性置換体-NO₂または-CN、またはハログン-F、-Cl、-Br、-Iを包含することができ、Yは各生成において同一または異なるように独立して選択され且つ-OH、-COOH、-COO-Z、-CO-Z、-SO-Z、-SO₂-Z、-OCOO-Z(式中、Z=1乃至約20の炭素原子、好ましくは約10より多い炭素原子を有するアルキルである)からなる群から選択され、Wは各生成において同一または異なるように独立して選択され且つX₁、-C(C_nH_{2n+1})(C_mH_{2m+1})-X₁(式中、nおよびmは1乃至少なくとも約20の整数である)、-COO-X₁、-CO-X₁、-OCO-X₁、-CH₂-O-X₁、-O-CH₂-X₁、-O-X₁、-S-X₁、-SO-X₁、-SO₂-X₁、-OCOO-X₁、-COO-CH₂-X₁、-OCO-CH₂-X₁、-CH₂-COO-X₁、-CH₂-OCO-X₁、-O-C₂H₄-O-X₁、-CH₂-X₁、シクロヘキサンもしくは5または6一員の芳香族、ヘテロ脂環式、ヘテロ芳香族または脂環式炭素環からなる群から選択される]および

【0046】

【化11】



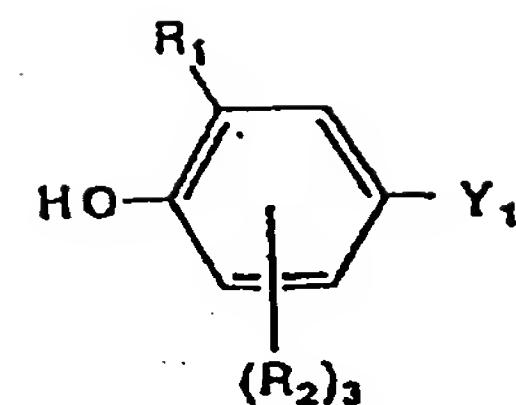
III

【0047】[式中、xおよびyは、xとyの合計が5であることを条件として0~5の整数であり、そしてR₁およびR₂は前記の通りである]で表されるものである。

【0048】これらの一層特に好ましい置換された芳香族化合物の中で、特に好ましいのは式IV~X:

【0049】

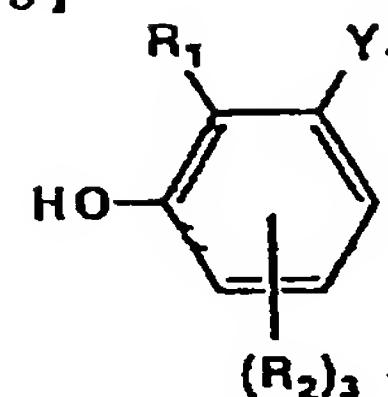
【化12】



IV

【0050】

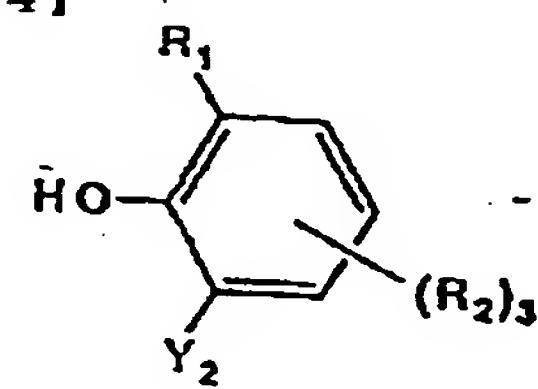
【化13】



V

【0051】

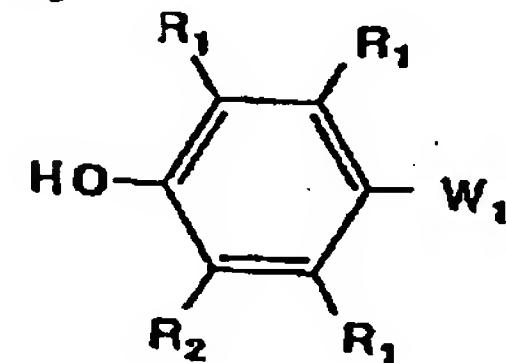
【化14】



VI

【0052】

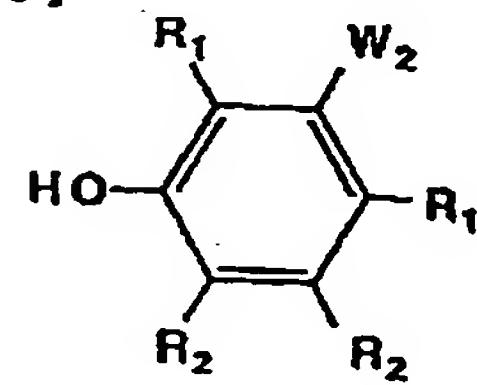
【化15】



VII

【0053】

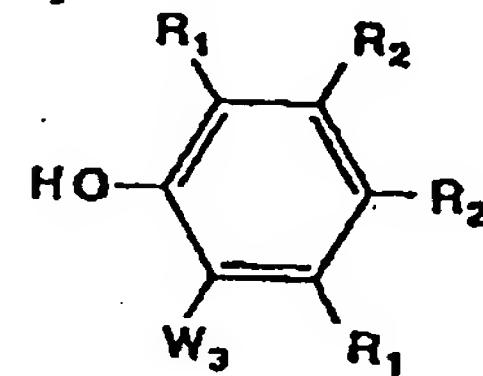
【化16】



VIII

【0054】

【化17】



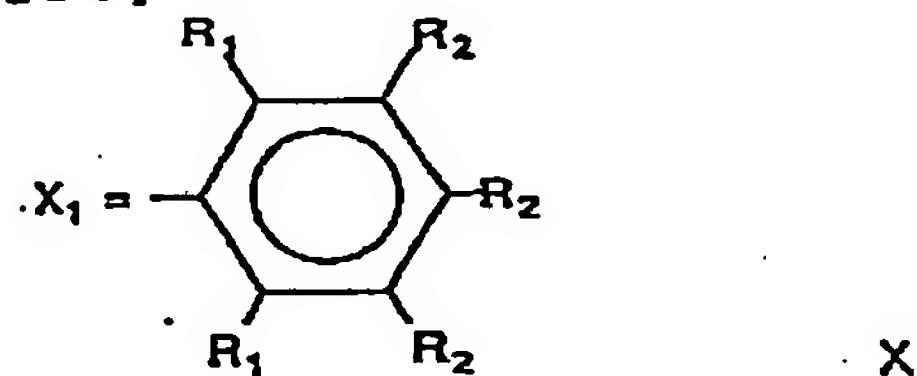
IX

【0055】[式中、R₁およびR₂は前記の通りであり、Y₁は、-OH、-COOH、-COO-Z、-CO-Z、-SO-Z、-SO₂-Z、-OCOO-Z(式中、Z=1乃至約20の炭素原子、好ましくは約1

0より多い炭素原子を有するアルキルである) からなる群から選択され、Y₂は-OHであり、W₁はX₁、-C(C_nH_{2n+1})(C_mH_{2m+1})-X₁ (式中、nおよびmは1乃至少なくとも約20の整数である)、-COO-X₁、-CO-X₁、-OCO-X₁、-CH₂-O-X₁、-O-CH₂-X₁、-O-X₁、-S-X₁、-SO-X₁、-SO₂-X₁、-OCOO-X₁、シクロヘキサンもしくは5または6員の芳香族、ヘテロ脂環式、ヘテロ芳香族または脂環式の炭素環からなる群から選択され、そしてW₂はX₁、-C(C_nH_{2n+1})(C_mH_{2m+1})-X₁ (式中、nおよびmは1乃至少なくとも約20の整数である)、-COO-X₁、-CO-X₁、-OCO-X₁、-O-X₁、-S-X₁、-SO-X₁、-SO₂-X₁、-OCOO-X₁、-COO-CH₂-X₁、-OCO-CH₂-X₁、-CH₂-COO-X₁、-CH₂-OCO-X₁、-O-C₂H₄-O-X₁、シクロヘキサンもしくは5または6員の芳香族、ヘテロ脂環式、ヘテロ芳香族または脂環式の炭素環からなる群から選択され、そしてW₃はX₁、-C(C_nH_{2n+1})(C_mH_{2m+1})-X₁ (式中、nおよびmは1乃至少なくとも約20の整数である)、-COO-X₁、-CO-X₁、-OCO-X₁、-O-X₁、-S-X₁、-SO-X₁、-SO₂-X₁、-OCOO-X₁、-COO-CH₂-X₁、-OCO-CH₂-X₁、-CH₂-COO-X₁、-CH₂-OCO-X₁、-O-C₂H₄-O-X₁、シクロヘキサンもしくは5または6員の芳香族、ヘテロ脂環式、ヘテロ芳香族または脂環式の炭素環からなる群から選択され、そしてW₄はX₁、-C(C_nH_{2n+1})(C_mH_{2m+1})-X₁ (式中、nおよびmは1乃至少なくとも約20の整数である)、-COO-X₁、-CO-X₁、-OCO-X₁、-O-X₁、-S-X₁、-SO-X₁、-SO₂-X₁、-OCOO-X₁、-COO-CH₂-X₁、-OCO-CH₂-X₁、-CH₂-COO-X₁、-CH₂-OCO-X₁、-O-C₂H₄-O-X₁、シクロヘキサンもしくは5または6員の芳香族、ヘテロ脂環式、ヘテロ芳香族または脂環式の炭素環からなる群から選択される] および

【0056】

【化18】



【0057】 [式中、R₁およびR₂は前記の通りである] で表されるものである。

【0058】 特に好ましい置換された芳香族化合物の中で最も好ましい化合物は、いずれかのベンゼン環で少なくとも1つの-OH置換体に隣接する少なくとも1つのR₁、R₂、Y₁、Y₂、W₁、W₂またはW₃置換体がHおよび-OHからなる群から選択されることを条件にして前記式I V～Xで表されるものである。

【0059】 置換された芳香族化合物は、重合鎖中のまたは垂下側基として低重合または重合鎖分子の一部であることもまた観察される。このような低重合または重合置換された化合物は、低重合体および重合体の合成の当業者に公知の通常の重合化または官能化および置換方法に基づいて調製することができる。例えば、一つの具体例において、本発明の置換された芳香族化合物は、置換

されたおよび未置換の不飽和C-C結合のような重合可能な部分もしくは周知の縮重合法により重合できる部分等を包含している。このような重合可能な化合物は、重合して本発明に基づいて有用な多数の置換された芳香族官能基群を包含する低重合または重合鎖を与えることができる。

【0060】 もう一つの具体例において、低重合または重合材料は、本発明に基づく1以上の置換された芳香族部分により官能化することができる。このような官能化は、置換されたおよび官能化された重合体の当業者に周知のいずれの技術によても実施することができる。

【0061】 このような具体例は十分に予想され且つ本発明の範囲および具体例の範囲内に包含される。

【0062】 基質相

本発明にかかる組成物の材料の第四の任意的な成分は基質相である。これは、導電性ポリアニリン錯塩および溶媒-可塑化する置換された芳香族化合物と混合する所望のインチメイトを達成するように、処理中、流体(液体または半固体物)に変形することができる低重合または重合または前重合材料あり得る。基質相は電気絶縁性または半導体である。有用な普通の重合基質は、熱可塑性および熱硬化性重合体の群に属するものである。

【0063】 热可塑性重合体の実例としては、ポリエチレン、アクリロニトリル/ブタジエン/ステレンターポリマー、ポリプロピレン、ポリ(1-ブテン)、ポリ(3-メチル-1-ブテン)、ポリ(1-ペンテン)、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリ(1-ヘキセン)、ポリイソブチレン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリ(α -メチルスチレン)、ポリ(2-メチルスチレン)、ポリ(ビニルフルオリド)、ポリ(ビニルクロリド)、ポリ(テトラフルオロエチレン)(テフロン)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルメチルエーテル)、ポリ(ビニルメチルケトン)、ポリ(ビニルアセート)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリアクリロニトリル等、ポリ(1,3-ブタジエン)のようなポリジエン、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリアセトアルデヒド、ポリ(ステレンオキシド)等のようなポリオキシド、ポリ(プロピレンサルファトイド)、ポリ(フェニレンサルファトイド)等のようなポリサルファトイドおよびポリスルホン、ポリ(グリコール酸)、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(エチレンスクシネート)、ポリ(エチレンテレフタレート)等のポリエステル、ナイロン6、ナイロン7、ナイロン8、ナイロン9、ナイロン10、ナイロン6,6、ナイロン8,8のようなポリアミドおよびポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)(ケブラー)等、ポリ(メタンビス(4-フェニル)カルボネート)等のようなポリカーボネートのような α 、 β -不饱和单量体の重合に由来する重合体がある。

【0064】熱硬化性重合体の実例としては、フタル酸のような多塩基酸およびグリコールのような多価酸、ジアリルフタレート、ジアルリルイソフタレート、ジアルリルマレート等の重合により製造されるもののようなアルリリック、ホルムアルデヒドとメラミン、尿素、スルホンアミドのような化合物の間の添加反応により製造されたもののようなアミノ樹脂、エポキシフェノールノボラック樹脂、ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA等のジグリシジルエーテルのようなエポキシ、クレンールおよびフェノールのような置換されたまたは未置換のフェノールの、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドのようなアルデヒドとの反応に由来する樹脂のようなフェノリック、ポリエステル、シリコンおよびウレタンがある。

【0065】全組成物

本発明の材料の割合は、所望水準の伝導度およびアプリケーションに基づいて広く多様である。しかしながら、導電性ポリアニリン錯塩と置換された芳香族化合物の相対的な量は、処理中、均質な溶液および/または可塑化溶融物が得られるような量である。

【0066】代表的には、本発明の組成物は、置換されたまたは未置換のアニリンリピート単位 (PhN) 当たり約0.1～0.6モルのプロトン性酸、一層好ましくは約0.2～0.6モルそして最も好ましくは約0.3～0.5モルのプロトン性酸によるプロトン化により生成される導電性ポリアニリン、置換されたポリアニリン、共重合体および/またはこれらの混合物を包含する。

【0067】置換された芳香族化合物の量は、アプリケーション、所望の伝導度、置換された芳香族化合物の分子量および最終組成物中の導電性ポリアニリン錯塩の量に依存して広く多様である。代表的には、しかしながら、置換された芳香族化合物とポリアニリンリピート単位PhN量の間のモル比が約0.1～約100、一層好ましくは約0.2～50そして最も好ましくは約0.3～25である。

【0068】本発明に基づく伝導性ポリアニリン錯塩と置換された芳香族化合物との混合物中の絶縁性基質の量は、広く多様であり、且つ所望水準の伝導度に依存している。それ故、絶縁性基質の含量は少なくとも約1重量%～約9.9.95重量%、好ましくは約5重量%～約9.9.9重量%そして最も好ましくは約10重量%～約9.9.5重量%の範囲である。

【0069】任意的な普通の添加成分は、本発明の組成物中に包含することができる。このような追加成分の例としては、他の伝導性重合体、ドーピング、グラファイト、金属伝導体、補強繊維、(粘土およびガラスのような)不活性充填材、染料、普通の可塑剤等を伝導性にするポリ(3-アルキルチオフェン)のような他の重合体が挙げられる。

【0070】本発明の組成物を調製し、形成する方法は臨界的でなく且つ広く多様である。標準の重合体処理操作は、固体状の混合およびこれに続く溶融または溶解、溶融-混合および液体-混合またはこれらの組み合わせのようなものが用いられる。また、押し出し、熱成型、吹出し成型、射出成型、回転成型、反応成型、発泡等のような普通の型取り操作が、本発明組成物から有用な物品を製造するのに使用することができ、溶融紡糸、乾式紡糸、湿式紡糸、空隙紡糸、ゲル紡糸、フラッシュ紡糸等のような普通の紡糸方法を使用することができ、濃密またはポーラスな物品または膜を与るために、フィルムを本発明組成物の溶融物または溶液から型取りするかまたはカレンダ処理、フィルム吹き付け等により調製することができる。

【0071】添加する非溶液成分が本発明の組成物中に存在(または懸濁)している場合に、プロトン化伝導性重合体は丸く形成するか、または不溶性材料で充填される。例えば、追加の成分がガラス繊維である場合、残っている繊維とプロトン化伝導性重合体の相対的な量は、重合体の繊維充填、繊維の重合体塗布または含浸、または繊維およびプロトン化伝導性重合体の何らかの中間組成物の形成を行う。非溶液成分の量が残っているプロトン化伝導性重合体を大きく越える系の場合に、プロトン化伝導性重合体で塗布または含浸された非溶性成分の個々の粒子または形が形成される。非溶解性成分および本重合体溶液から形成される物品の例としては、鋭敏な電子設備(マイクロプロセッサ)用の伝導性重合体塗布したハウジング、赤外線およびマイクロウェーブ吸収シールド、可撓性の導電性コネクタ、伝導性ペアリング、ブラシおよび半導体フォトコンダクタジャンクション、電子成分を包装するための静電気防止材料、カーペット繊維、コンピュータ室の床用ワックスおよびプラスチック用の静電気防止スプレー仕上げ剤、そしてCRTスクリーン、航空機、自動ドア等のための薄い、光学的に透明な静電気防止仕上げ材を包含している。

【0072】本発明組成物を液体コンダクタまたは液体半導体として、多くは液体水銀が種々の装置に用いられる方法で使用することもまた期待される。このような装置の例としては、重力スイッチ、流体水準検知装置またはその他の電気的または電子的スイッチが挙げられる。

【0073】次の一般的な方法および特別な実施例は、単に本発明を説明するために提供するものであり、これに限定して解釈されるべきものではない。

【0074】

【実施例】

方法A-1

ポリアニリン(PANI)を、Y. カオ、A. アンドレアッタ、A. J. ヒーガーおよびP. スミス著、ポリマー、30(1989)2305に記載された方法により調製した。新しく蒸留したアニリン(アルドリッヂ)4

0 m l、35% HCl (フィッシャー) 50 m l および蒸留水 400 m l の溶液を 1 リットルエルレンマイヤーフラスコ中で調製した。このフラスコを 0°C に維持した冷却浴中に置いた。重合は $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \text{O}_8$ (アルドリッヂ) 4.6 g および蒸留水 10.0 m l からなる酸化剤溶液を添加することにより行った。結局、酸化剤を

(2 時間かけて) 添加し、フラスコを蓋してさらに 3 時間攪拌し続けた。沈殿した重合体粉末を回収し、濾過し、そして洗浄液の pH が 6~7 になるまで蒸留水で洗浄した。次に、この重合体を、液体が澄明になるまでメタノールで、次いでエチルエーテルで洗浄し、残留している水とメタノールを除去した。最後に、重合体を室温で 48 時間かけて真空乾燥した。

【0075】 非伝導性エメラルジン塩基型のポリアニリンをポリアニリン塩の補償により調製した。ポリアニリン塩 1.0 g の量を 3% NH₄ OH 溶液 1000 m l と共に室温で 2 時間攪拌した。得られるエメラルジン塩基を濾過し、蒸留水で洗浄液の pH が 7~8 になるまで洗浄した。次に、この重合体をメタノールで洗浄液が無色になるまで、次いでメタノールおよびエチルエーテルで洗浄した。97% H₂ SO₄ 中 0.1 w/w 溶液における 25°C の温度にてウッペローデ粘度計で測定した場合の得られたエメラルジン塩基の固有の粘度は、代表的には 1.2 d l/g である。

【0076】方法A-2

伝導性ポリアニリン錯塩を次の二方法で調製した。1) 方法 A-1 と同様にして調製したエメラルジン塩基 (E B) 1.81 g (0.02 M) 量を、窒素を満たしたドライバッグ中のメノウの乳鉢と乳棒を使用して p-ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) (トウキョウカセイ) 3.265 g (0.01 M) と充分に混合した。DBSA のエメラルジン塩基単位に対するモル比は 0.5 であり、エメラルジン塩基型を伝導性塩型に完全にプロトン化するのに充分である。2) 同量のエメラルジン塩基と DBSA を無水エタノール 50 m l と混合し、そして 50°C で 1 時間攪拌した。殆どのエタノールを除去した後、得られた粉末を 50°C で 24 時間、真空オーブンにて乾燥した。同様にポリアニリンーカンファスルホン酸 (CSA)、トルエンスルホン酸 (TSA) 伝導性錯塩を、0.5 に等しい酸/ポリアニリンリピート単位 (PhN) のモル比で調製した。

【0077】方法B

導電性ポリアニリン錯塩 1 重量部と置換された芳香族化合物 1.0 重量部を、油浴中のエルレンマイヤーフラスコ中で磁力攪拌器を用いて 5 分間混合した。油浴の温度は、置換された芳香族化合物の融点に基づいて、代表的には 160°C~250°C で一定に維持した。混合の 5 分後、サンプルを採取して 2 枚の顕微鏡ガラススライド間に押さえ、そして混合を行ったのと同温度に加熱した。置換された芳香族化合物中の導電性ポリアニリン錯塩の

溶解度を偏光光学顕微鏡を用いて調べた。いずれの残っている固体粒子からも遊離した均質の 1 相液が観察される場合、芳香族化合物を混合温度におけるポリアニリン錯体用の溶媒として分別した。幾つかの柔らかくなつた端部を持つ分散された粒子が観察された場合、芳香族化合物を混合温度における貧溶媒として指定した。柔らかくなつた端部のない固体粒子の明確な分散が観察された場合、置換された芳香族化合物を混合温度における伝導性ポリアニリン錯体用の非溶媒として分別した。

【0078】方法C

導電性ポリアニリン錯塩 4.6 g、置換された芳香族化合物 13.8 g および高密度ポリエチレン粉末 (HDP E、ネステ NCPE 3415、重量平均分子量 250000) 27.6 g 量を乳鉢中で機械的に混合した。得られた乾燥混合物をハーケレオコーダを使用して、100 rpm の回転速度にて、190°C の温度で 5 分間混合した。得られた混合物を冷却した後、材料を型取りし、棒状にテスト片を切り、そして慣用の 4-プローブ法を用いてこれらの電気伝導度を測定した。

【0079】方法D

導電性ポリアニリン錯塩 0.35 g、置換された芳香族化合物 1.05 g およびアイソタクチックポリプロピレン粉末 (PP、ネステ VC 12、重量平均分子量 270000) 2.1 g を乳鉢中で一緒に混合した。前記乾燥混合物を、小型で同時回転する円錐形のツインスクリュー押し出し器を用いて、100 rpm の回転速度にて、170°C の温度で 5 分間混合した。得られた混合物を取り出し、次いでその材料を 190°C で 15 秒間圧縮成型してフィルムにし、そして 2 枚の金属板の間で素早く冷却した。得られたフィルムの電気伝導度を 4-プローブ法を用いて測定した。

【0080】比較例I (本発明の範囲外)

方法 A-1 により調製されたポリアニリン (PANI) を、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) (トウキョウカセイ) を用いる方法 A-2 によりプロトン化して導電性ポリアニリン錯塩 PANI (DBSA) 0.5 をえた。PANI (DBSA) 0.5 を、方法 B によりそれぞれ 1-デカノール (メルク)、1,8-オクタンジオール (フルカ)、ラウリル酸 (フルカ)、ドデシルアミン (フルカ)、ステアリン酸 (アルドリッヂ)、Zn-ステアレート (アルドリッヂ) およびオクチルコハク酸と混合した。後者の化合物は、n-オクチルコハク酸無水物 (シェミエリンツ) 100 g を蒸留水 500 g と 60°C で 30 分間混合し、反応生成物を濾過し、そして 100°C で一夜乾燥することにより調製した。前記有機化合物中の PANI (DBSA) 0.5 の溶解度を、光学顕微鏡を用いて試験した。全ての場合に、固形状の、未膨脹 PANI (DBSA) 0.5 粒子の明確な分散が観察され、そして PANI (DBSA) 0.5 がこれらの化合物に完全に不溶性であることを見出した。

【0081】比較例II (本発明の範囲外)

PANI (DBSA) 0.5 を、方法Bにより3-ペンタデシルフェノール (アルドリッヂ) または (o, p)-トルエンスルホンアミド (ケッジエンフレックス9S、アクゾ) と混合した。これら化合物中のPANI (DBSA) 0.5 の溶解性を光学顕微鏡を用いて検査した。固形状の、未膨脹PANI (DBSA) 0.5 粒子の明確な分散が観察され、そしてPANI (DBSA) 0.5 がこれらの有機化合物に不溶性であることを見出した。

【0082】重合体混合物を、方法Cにより190°Cで PANI (DBSA) 0.5 、3-ペンタデシルフェノールおよびHDPEから、そして方法Dにより170°Cで

表1. 各種の置換された芳香族化合物により調製されたPANI (DBSA)

0.5 / PP混合物の伝導度

化合物	伝導度 (S/cm)
2、6-ジ-第3級-ブチル-4-メチルフェノール [BHT]	3.2×10^{-9}
3-ペンタデシルフェノール	1.0×10^{-9}
フェニルスルホン	5.4×10^{-10}
フェニルスルホキシド	5.4×10^{-10}
4-アミノフェノールードデシルベンゼンスルホン酸	1.1×10^{-11}
2-アミノフェノールードデシルベンゼンスルホン酸	1.3×10^{-9}
シクロヘキサンジアミン-(ドデシルベンゼンスルホン酸) ₂	9.7×10^{-9}
2-アミノ-4-エチルスルホニルフェノールードデシルベンゼンスルホン酸	4.4×10^{-10}
アミノフェニルエーテルードデシルベンゼンスルホン酸	$< 10^{-11}$

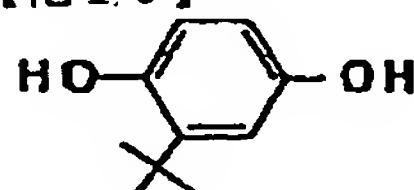
【0085】比較例II~IIIは非溶媒可塑剤が、絶縁性ポリプロピレンとの混合物における伝導性の開始のための浸透しきい値を減少させないことを示している。

【0086】実施例1

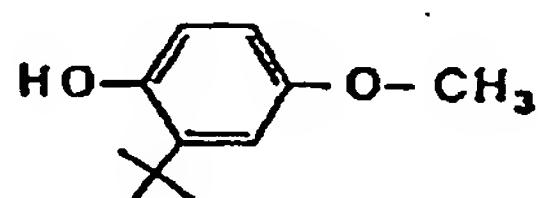
PANI (DBSA) 0.5 を、方法Bにより200°Cにて第3級ブチルヒドロキノン (フルカ) と混合し、そして次の置換された芳香族化合物

【0087】

【化1.9】



第3級-ブチルヒドロキノン



第3級-ブチル-4-ヒドロキシアニソール

【0092】この実施例は明らかに、実施例1の置換された芳香族化合物中の唯一の水酸基をアルコキシ基と置換することが、化合物を優れた溶媒であることからアル

PANI (DBSA) 0.5 、第3級オクチルフェノールおよびPPから調製した。両者の場合の材料の伝導度は $1 \times 10^{-9} S/cm$ 以下であった。

【0083】比較例III (本発明の範囲外)

比較例II (本発明の範囲外) を様々な置換された芳香族化合物で繰り返した。全ての物質は、方法BによるPANI (DBSA) 0.5 に対して非溶媒であることが見出された。ポリプロピレンとの混合物は方法Dにより調製された。伝導度測定の結果を表1にまとめた。

【0084】

【表1】

0.5 / PP混合物の伝導度

化合物	伝導度 (S/cm)
2、6-ジ-第3級-ブチル-4-メチルフェノール [BHT]	3.2×10^{-9}
3-ペンタデシルフェノール	1.0×10^{-9}
フェニルスルホン	5.4×10^{-10}
フェニルスルホキシド	5.4×10^{-10}
4-アミノフェノールードデシルベンゼンスルホン酸	1.1×10^{-11}
2-アミノフェノールードデシルベンゼンスルホン酸	1.3×10^{-9}
シクロヘキサンジアミン-(ドデシルベンゼンスルホン酸) ₂	9.7×10^{-9}
2-アミノ-4-エチルスルホニルフェノールードデシルベンゼンスルホン酸	4.4×10^{-10}
アミノフェニルエーテルードデシルベンゼンスルホン酸	$< 10^{-11}$

【0088】により均質な粒子遊離溶液を形成することを見出した。

【0089】混合物を、方法CによりPANI (DBSA) 0.5 、第3級-ブチルヒドロキノン (フルカ) および高密度ポリエチレン、(HDPE、ネステNCPE 3415) から190°Cで調製した。電気伝導度は $3.5 \times 10^4 S/cm$ と決定された。

【0090】比較例IV (本発明の範囲外)

反対に、PANI (DBSA) 0.5 は、方法Bにより200°C混合した時、3-第3級-ブチル-4-ヒドロキシアニソール (フルカ) に不溶性であった。

【0091】

【化2.0】

コキシ置換体の不十分な水素結合能力に基づくPANI (DBSA) 0.5 に対する非溶媒に変化することを示している。

【0093】混合物を、方法CによりPANI (DBSA) 0.5、3-第3級-ブチル-4-ヒドロキシアニソール(フルカ)および高密度ポリエチレン、(HDP E、ネステNCPE 3415)から190℃で調製した。得られた混合物の電気伝導度は10⁹ S/cm未満だった。

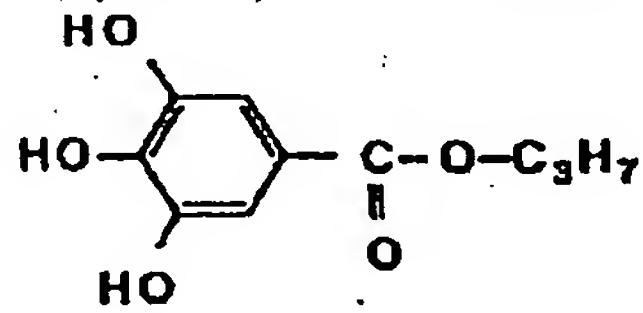
【0094】この結果は、明らかに非溶媒可塑剤の使用が、実施例1における溶媒-可塑剤を包含する同じ混合組成物よりも100000倍以上小さい電気伝導度値を

表2. PANI (DBSA) 0.5、ポリエチレンおよび各種の置換された芳香族化合物の混合物の電気伝導度

化合物	伝導度 (S/cm)
カテコール	1.5 × 10 ⁻¹
ヒドロキノン	1.0 × 10 ⁻¹
レゾルシノール	2.1 × 10 ⁻³
レゾルシノールモノベンゾエート	1.6 × 10 ⁻⁴
4-ヒドロキシベンゾフェノン	6.9 × 10 ⁻⁴
ビスフェノール-A	1.0 × 10 ⁻⁵
2、4-ジヒドロキシアセトフェノン	2.2 × 10 ⁻²

【0097】実施例3

PANI (DBSA) 0.5 を方法Bに基づいて200℃にてプロピル-3、4、5-トリヒドロキシベンゾエート(プロピルガレエート、PG; メルク)と混合し、均

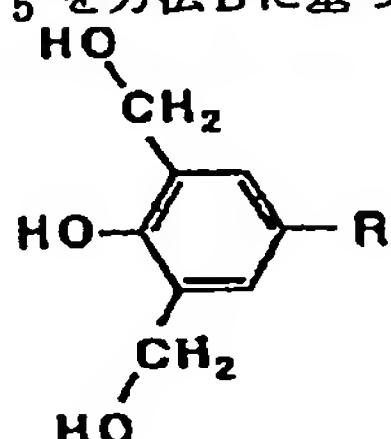


プロピル-3、4、5-トリヒドロキシベンゾエート(プロピルガレエート [PG])

【0099】重合体混合物を方法DによりPANI (DBSA) 0.5、プロピルガレエートおよびポリプロピレンから調製した。得られた混合物の測定された電気伝導度は5.1 × 10⁻² S/cmであった。

【0100】比較例V(本発明の範囲外)

PANI (DBSA) 0.5 を方法Bに基づいて200℃



アルキルジメチロールフェノール (Rはアルキル)

【0102】この実施例はフェニル環に関する3つのOH-基の位置が臨界的であることを示している。

与えることを説明している。

【0095】実施例2

実施例1を繰り返した。混合物を、方法CによりPANI (DBSA) 0.5、高密度ポリエチレンおよび様々な置換された芳香族化合物から調製し、その全ては方法Bにより伝導性ポリアニリン錯塩のための溶媒であると決定された。混合物の電気伝導度値を表2に記載した。

【0096】

【表2】

芳香族化合物の混合物の電気伝導度

質な溶液を形成することを見出した。

【0098】

【化21】

にてアルキルジメチロールフェノール (SP1045、シェネクタディ コーポ)と混合した。この置換された芳香族化合物はPANI (DBSA) 0.5 のための溶媒ではなかった。

【0101】

【化22】

【0103】重合体混合物を方法CによりPANI (DBSA) 0.5、アルキルジメチロールフェノールおよび

ポリエチレンから調製した。得られた混合物の測定された電気伝導度は 10^{-9} S/cm 未満であった。

【0104】実施例4

実施例3を繰り返した。混合物を、方法Dにより PAN

I (DBSA) 0.5、ポリプロピレンおよび多様な置換

表3. PANI (DBSA) 0.5、ポリプロピレンおよび各種の置換された芳香族化合物の混合物の電気伝導度

化合物	伝導度 (S/cm)
4-フェニルフェノール	1.9×10^{-3}
2-フェニルフェノール	1.9×10^{-3}
ヒドロキノンベンジルエーテル	6.3×10^{-5}
ベンジル4-ヒドロキシベンゾエート	1.3×10^{-3}
ビスフェノールA	1.3×10^{-5}
ドデシル4-ヒドロキシベンゾエート	4.0×10^{-4}
エチルジヒドロキシベンゾエート	1.4×10^{-3}
3、3'-エチレンジオキシジフェノール	1.1×10^{-4}
第3級-ブチルヒドロキノン	3.5×10^{-4}
第3級-ブチルカテコール	3.4×10^{-4}
フェニルヒドロキノン	3.8×10^{-4}
p-クミルフェノール	3.8×10^{-2}
2、4-ジヒドロキシベンゾフェノン	1.4×10^{-4}
ドデシルレゾルシノール	2.1×10^{-2}
2-ヒドロキシジフェニルメタン	9.0×10^{-2}
2、3、4-トリヒドロキシベンゾフェノン	5.6×10^{-4}
エチルガレエート	2.3×10^{-2}
ステアリルガレエート	3.4×10^{-1}

された芳香族化合物から調製し、その全ては方法Bにより伝導性ポリアニリン錯塩のための溶媒であると決定された。混合物の電気伝導度値を表3に記載した。

【0105】

【表3】

【0106】実施例5

置換された芳香族化合物 1.05 g の代わりに 0.53 g を使用するのみで、実施例3を繰り返した。混合物を、方法Dにより PANI (DBSA) 0.5、ポリプロピレンおよび様々なガレエートから調製し、その全ては

方法Bにより伝導性ポリアニリン錯塩のための溶媒であると決定された。混合物の電気伝導度値を表4に記載した。

【0107】

【表4】

表4. PANI (DBSA) 0.5、ポリプロピレンおよび各種ガレエート*の混合物の電気伝導度

化合物	伝導度 (S/cm)
エチルガレエート (EG)	1.1×10^{-3}
プロピルガレエート (PG)	9.1×10^{-3}
ブチルガレエート	6.6×10^{-2}
イソーアミルガレエート	3.6×10^{-2}
オクチルガレエート	2.1×10^{-2}
ドデシルガレエート	1.6×10^{-2}
セチルガレエート	1.1×10^{-2}
ステアリルガレエート (SG)	1.4×10^{-4}

* 有意の少量のガレエートを使用した。

【0108】実施例6

PANI (DBSA) 0.5 の代わりに方法A-2により CSA、TSAでプロトン化された伝導性ポリアニリン錯塩を使用して実施例3を繰り返した。方法A-1の重合から回収されたようなHCL-プロトン化されたPA

表5. ポリプロピレン、各種の置換された芳香族化合物および異なる酸でプロトン化されたポリアニリンの混合物の電気伝導度

N I を直接使用した。混合物を、方法Dにより錯塩、ポリプロピレンおよび様々な置換された芳香族化合物から調製した。混合物の電気伝導度値を表5に記載した。

【0109】

【表5】

プロトン性酸	置換された芳香族化合物	伝導度 (S/cm)
CSA	EG	2.2×10^{-3}
CSA	PG	1.0×10^{-3}
CSA	SG	2.3×10^{-1}
CSA	HBBzE*	3.0×10^{-3}
TSA	SG	5.3×10^{-1}
TSA	EG	1.0×10^{-6}
TSA	ドデシルレゾルシノール	2.2×10^{-3}
TSA	HBDE**	4.0×10^{-4}
HCl	SG	$< 6 \times 10^{-11}$

* HBBzE : p-ヒドロキシベンゼン酸ベンジルエステル

** HBDE : p-ヒドロキシベンゼン酸ドデシルエステル

【0110】前記の場合の全てにおいて、置換された芳香族化合物がHCLでプロトン化された錯体を除いて伝導性ポリアニリン錯塩のための溶媒であった。それ故、前記表から明らかなように後者の混合物は、改善された伝導度を示さなかった。

【0111】実施例7

混合物を、方法Dの操作（しかしながら、170℃の代わりに190℃で）により、ナイロン12（ポリサイエンス）、PANI (DBSA) 0.5 および両者が伝導性錯体を溶解するEGおよびSGから調製した。電気伝導度は、それぞれEGおよびSGを含有する組成物について

て 1×10^{-3} および 1×10^{-11} であると測定された。この実施例は、伝導性ポリアニリン錯塩を溶解する置換された芳香族化合物が絶縁性マトリックス重合体の物理化学的性質と両立することが必要であることを示している。ここで、極性ナイロン12は、相対的に極性であるガレエートEGにより劇的に高められた伝導度を示している。反対に、SGの非常に長いアルキル尾部は非極性であり、それ故、非常に低い伝導度に導くナイロン12と混合することは適当でない。

【0112】幾分劣る劇的性質とはいえ、逆の現象が実施例6のいくつかの混合物に見られる。ここでPANI

(TSA) 0.5 を SG および EG と混合して極性ポリプロピレンに混合した。SG の非極性アルキル尾部により、このガレエートを含有する組成物は一層極性の EG を包含する混合物よりも非常に高い伝導性を有している（表 5 参照）。

【0113】実施例 8

混合物を、方法 D によりポリプロピレンおよび様々な量の PANI (DBSA) 0.5 から調製した。ステアリルガレエート (SG) を置換された芳香族化合物として使用した。混合物の電気伝導度を、図 1 における伝導性ポリアニリン錯塩の含量の関数としてプロットした。このグラフは、本発明により調製された混合物が 1 重量% 未満の PANI (DBSA) 0.5 の浸透しきい値を示すことを示している。

【0114】実施例 9

実施例 8 を、ポリプロピレン、PANI (DBSA) 0.5 および SG の代わりにナイロン 12、PANI (DBSA) 0.5 および EG を用いて繰り返した。混合は 190°C で実施した。伝導性ポリアニリン錯塩の含量の関数として混合物の電気伝導度は図 1 にプロットした結果と非常に似ていた。

【0115】実施例 10

表 6. 各種伝導性 PANI 錯塩の伝導度

組成物	伝導度 (S/cm)
PANI (DBSA) 0.5	0.6
PANI (DBSA) 0.5 (EG) 0.5	14.1
PANI (DBSA) 0.5 (SG) 0.5	14.5
PANI (DBSA) 0.5 (PhHQ) 0.5	2.2
PANI (CSA) 0.5	0.7
PANI (CSA) 0.5 (EG) 0.5	7.0
PANI (CSA) 0.5 (SG) 0.5	15.7
PANI (TSA) 0.5	-
PANI (TSA) 0.5 (EG) 0.5	3.0
PANI (TSA) 0.5 (SG) 0.5	10.3

【0119】この表中のデータは、EG および SG 添加剤を有する組成物の伝導度値が最終組成物中のこれらの（導電性でない）添加剤の重量区分が EG および SG それぞれで計算値 30% および 50% である事実にも拘らずこれらにおけるよりも一層高いことを示している。

方法 A-2 により調製された PANI (DBSA) 0.5 塩 2.583 g (0.01 M) 量を、小型円錐形ツインスクリュー押し出し器中で 170°C にて 5 分間ステアリルガレエート (SG) (トウキョウカセイ) 2.112 g (0.005 M) と混合した。得られた PANI (DBSA) 0.5 錯体を連続フィラメントとして押し出し器のオリフィスから引き出した。同じ方法で、PANI (CSA) 0.5、PANI (TSA) 0.5 を、170°C にて 5 分間同モル比で SG と複合させた。

【0116】実施例 11

エチルガレエート (EG) およびフェニルヒドロキノン (PhHQ) を、SG の代わりに PANI (DBSA) 0.5 に対して 0.5 のモル比で使用する他は、実施例 10 を繰り返した。

【0117】実施例 12

実施例 10 および 11 のポリアニリン組成物を、示差走査測熱、加圧ペレットもしくはフィルムの伝導度および広角 X 線回析パターンにより特徴づけた。通常の 4 プロープ法で測定した 170°C で加圧した薄いフィルムまたはペレットの伝導度を表 6 に挙げる。

【0118】

【表 6】

【0120】これら錯体の融点を示差走査測熱 (メットラー TA 3000; 走査率 10°C/分) で決定した。結果を表 7 に挙げる。

【0121】

【表 7】

表7. 各種PANI錯塩の融点

組成物	融点(℃)
EG (参照のため)	145.6
SG (参照のため)	106.2
PANI (DBSA) 0.5 (EG) 0.5	97.5
PANI (DBSA) 0.5 (SG) 0.5	80.5
PANI (CSA) 0.5 (EG) 0.5	130.2
PANI (CSA) 0.5 (SG) 0.5	76.5
PANI (TSA) 0.5 (EG) 0.5	111.2
PANI (TSA) 0.5 (SG) 0.5	85.8

【0122】偏光光学顕微鏡において、上記の温度でこれらの錯体は緩和せん断後、透明緑色の高粘性流体になり、複屈折を示した。これらの結果は、ポリアニリン錯体PANI (DBSA) 0.5、PANI (CSA) 0.5およびPANI (TSA) 0.5 [それら自体は、それぞれの分解温度以下で溶融性でない] がこれら置換された芳香族化合物 (1PhN単位当たり) 0.5モルで複合した後融点を示したことを示している。データはまた、溶融温度がこれらの化合物の化学的性質の選択により制御できることを表している。

【0123】(a) PANI (DBSA) 0.5、(b) SGおよび(c) PANI (DBSA) 0.5 (SG) 0.5 の広角X線回析パターンを図2に示す。これらのパターンから、新規な結晶相が0.5モルプロトン性酸含有PANI塩の溶媒和化合物SGとの複合後に得られたことが明らかである。PANI (DBSA) 0.5 (SG) 0.5 の複合およびスペーシング後に消失したSGの全ての強力な屈折が最初のPANI (DBSA) 0.5 錯体のそれらから異なる角度で見出された。さらに、結晶化度もまたPANI格子に混入された0.5モル溶媒和化合物により改善される。同様の結果はPANI (CSA) 0.5 (SG) 0.5 およびPANI (TSA) 0.5 (SG) 0.5 およびEG、PG、DGおよびフェニルヒドロキノンのような他の置換された芳香族化合物でも得られ

る。

【0124】これらの結果は明瞭に伝導性PANI塩が新規な結晶構造および制御された溶融温度の置換された芳香族化合物により結晶性溶媒和物を形成できることを示唆している。

【0125】

【発明の効果】本発明伝導性ポリアニリン組成物は、劇的に高められた処理性を示し且つ絶縁性または半導体材料を有するこれらの混合物は有意に改善された電気的性質を示す。

【図面の簡単な説明】

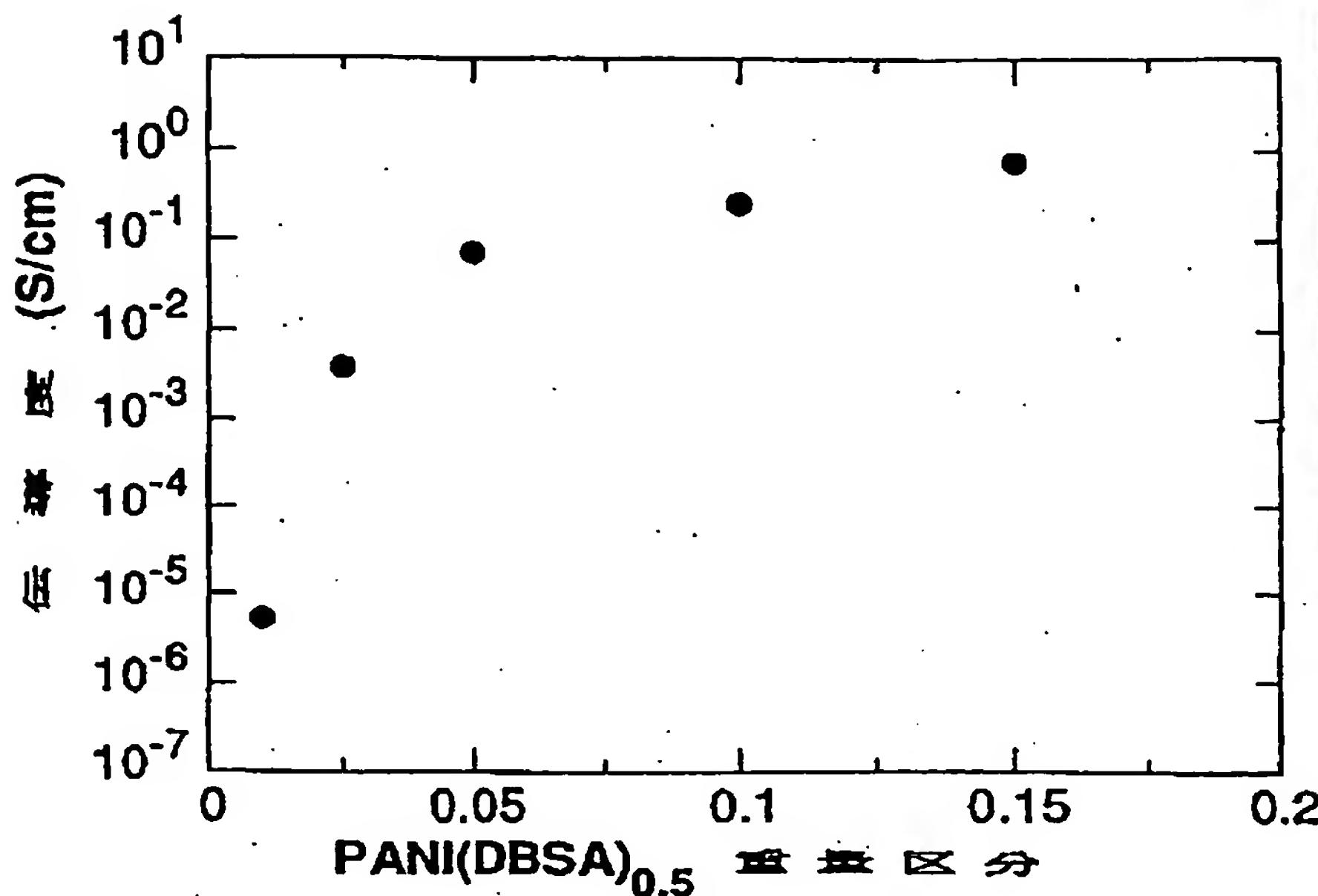
【図1】ポリブロピレン、PANI (DBSA) 0.5 およびステアリルガレート (SG) の溶融処理混合物の電気伝導度を伝導性ポリアニリン錯塩の含量の関数として示すプロット図である。

【図2】それぞれ(a) PANI (DBSA) 0.5、(b) SGおよび組成物(c) PANI (DBSA) 0.5 (SG) 0.5 の広角X線回析結果を示すパターン図である。

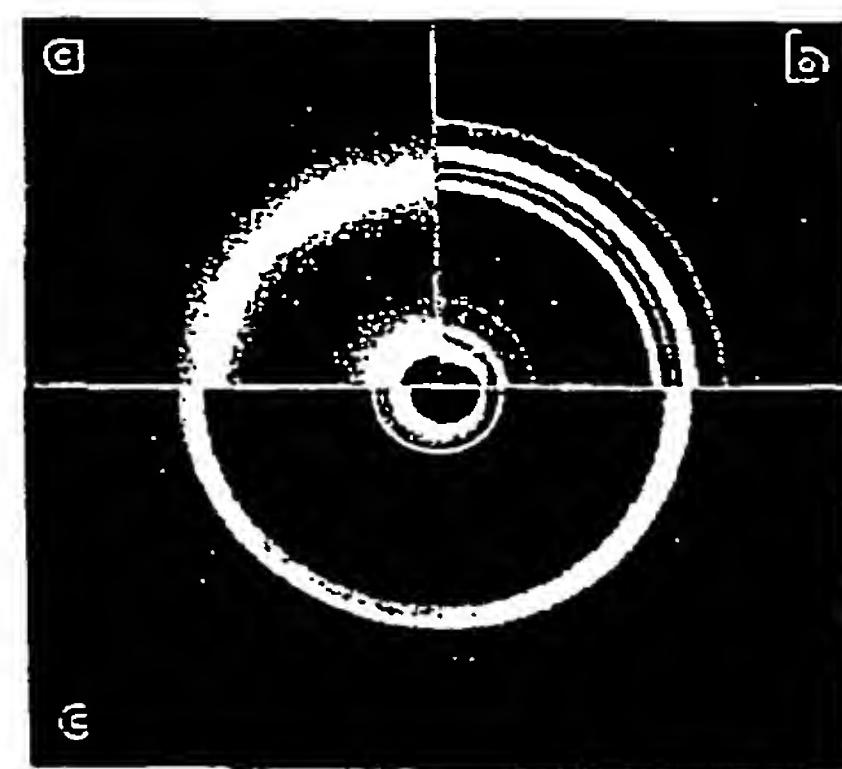
【符号の説明】

- a PANI/DBSA
- b SG
- c PANI/DBSA/SG

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 オッリ イッカラ
　　フィンランド国、エフィーエン-00160
　　ヘルシンキ、メリカサルミンカツ 12 ゲ
　　— 71
(72)発明者 ラルスーオロフ ピエチレ
　　フィンランド国、エフィーエン-00120
　　ヘルシンキ、プルシミエヘンカツ 1 ア
　　—

(72)発明者 ペンッチ パッшинエミ
　　フィンランド国、エフィーエン-00720
　　ヘルシンキ、サベランチエ 8 デー 46
(72)発明者 ヨン カオ
　　アメリカ合衆国、カリフォルニア 93117
　　—4012、ゴレタ、ポモナ コート 436
(72)発明者 アリハンドロ アンドレアッタ
　　アメリカ合衆国、カリフォルニア 93105、
　　サンタ バーバラ、ハーモザ ロード
　　2924番

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.